

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-307163

(43)Date of publication of application : 02.11.2000

(51)Int.CI.

H01L 41/09

H01L 41/24

// B41J 2/045

B41J 2/055

(21)Application number : 11-112263

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 20.04.1999

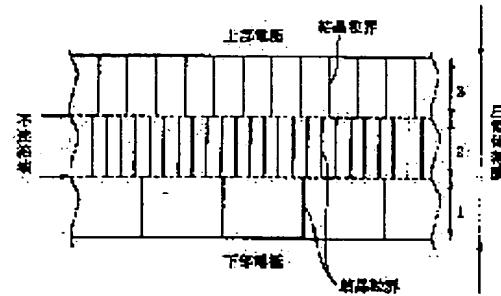
(72)Inventor : SUMI KOJI
MORIYA SOICHI

(54) PIEZOELECTRIC THIN FILM ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a piezoelectric thin film in breakdown voltage by a method wherein the crystal grain boundaries of crystals comprises in the piezoelectric thin film are so formed as to be discontinuous in the thickness direction of the thin film.

SOLUTION: A piezoelectric thin film is composed of one to three film layers corresponding to a thermal treatment carried out in each step, the grain boundaries of crystal grains contained in each layer are discontinuous in the thickness direction of the piezoelectric thin film and discontinued at an intermediate point in the thickness direction of the thin film. In other words, one or more discontinuous regions where crystal grain boundaries are discontinued are present in the thickness direction of the piezoelectric thin film. A crystal structure is so constituted that crystal grains contained in each layer are different from each other in grain diameter, or crystal grains contained in each layer are arranged as shifted so as not to make grain boundaries continue. As mentioned above, crystals contained in a piezoelectric film are so structure that crystal grain boundaries are discontinued, so that a piezoelectric element can be improved in withstand voltage characteristics.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-307163

(P2000-307163A)

(43)公開日 平成12年11月2日 (2000.11.2)

(51)Int.CL'

H 01 L 41/09
41/24
B 41 J 2/045
2/055

識別記号

F I

H 01 L 41/08
41/22

B 41 J 3/04

データコード(参考)

C 2 C 0 5 7

A

1 0 3 A

審査請求 未請求 請求項の数20 ○ L (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平11-112263

(22)出願日

平成11年4月20日 (1999.4.20)

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 角 恒二

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 守谷 壮一

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74)代理人 100079108

弁理士 稲葉 良幸 (外2名)

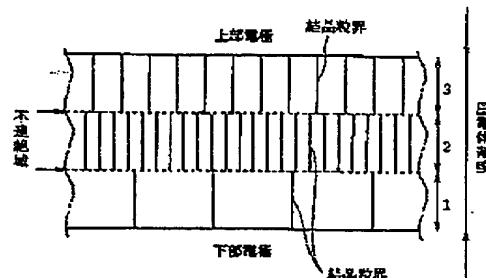
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 圧電体薄膜素子、及びその製造方法

(57)【要約】

【解決課題】 耐圧が向上した圧電体薄膜素子の提供。

【解決手段】 圧電体薄膜素子の製造を複数の熱処理工程から行う。各工程の熱処理において、前段階までの熱処理工程の温度を越えないようする。圧電体薄膜を構成する柱状結晶の粒界は、圧電体薄膜の厚さ方向に少なくとも一つの不連続面を有する。



(2) 特開2000-307163

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 圧電体薄膜素子において、圧電体薄膜を構成する結晶間の結晶粒界が、当該薄膜の膜厚方向で不連続になるように形成されてなることを特徴とする圧電体薄膜素子。

【請求項2】 少なくとも1カ所の不連続域が存在することを特徴とする請求項1記載の圧電体薄膜素子。

【請求項3】 前記結晶粒界が前記圧電体薄膜の厚さ方向の一端から他端にかけて連続的に形成されることなく、途中で途切れているように形成されてなる請求項1記載の圧電体薄膜素子。

【請求項4】 圧電体薄膜素子において、圧電体薄膜を構成する結晶が、当該圧電体薄膜の膜厚方向に柱状に構成されてなり、かつ、この結晶の結晶粒界が、当該薄膜の膜厚方向に不連続になるように構成されてなることを特徴とする圧電体薄膜素子。

【請求項5】 一対の電極間に圧電体薄膜を配置してなる圧電体薄膜素子において、前記圧電体薄膜は柱状結晶から構成され、この柱状結晶の長さ方向に対して少なくとも1カ所の粒界不連続が存在することを特徴とする圧電体薄膜素子。

【請求項6】 一対の電極間に圧電体薄膜を配置してなる構造において、前記圧電体薄膜がその厚さ方向に複数層の結晶構造を備えており、隣接する層にある結晶の粒径が互いに異なるように形成されている構造。

【請求項7】 一つの電極間に圧電体薄膜を配置してなる構造において、前記圧電体薄膜がその厚さ方向に複数の層からなる結晶を含み、各層の結晶構造にある結晶粒界が隣接する層の結晶粒界に一致しないように、隣接する結晶粒が互いにシフトしている、前記圧電体薄膜中に存在する構造。

【請求項8】 請求項6又は7記載の構造を圧電体薄膜に備えた圧電体薄膜素子。

【請求項9】 請求項1乃至8のいずれか1項記載の圧電体薄膜素子を機械的駆動源として備えるアクチュエータ。

【請求項10】 請求項9記載のアクチュエータをインク吐出用駆動源として備えるインクジェット式記録ヘッド。

【請求項11】 圧電体薄膜素子の製造方法において、圧電体薄膜形成工程を、熱処理のための窓様が異なる複数の熱処理工程から構成させてなる圧電体薄膜素子の製造方法。

【請求項12】 前記圧電体薄膜形成工程の第2の段階以降の各段階において、前段階の熱処理温度を越えないようにした請求項11記載の方法。

【請求項13】 前記圧電体薄膜形成工程が熱処理としてRTAを利用する段階と、熱処理としてファーネスアニールを利用する段階との組合せからなる請求項12記載の製造方法。

【請求項14】 圧電体薄膜またはこの薄膜を備えた圧電体薄膜素子を製造する方法において、この圧電体薄膜を複数の熱処理の工程から製造するとともに、各熱処理工程を、その熱処理以前の工程において形成された結晶粒が再結晶化しない条件で実行させるようにした方法。

【請求項15】 複数の熱処理過程を備えることによって形成される機能性膜の構造において、当該構造を複数の層からなる結晶粒の組合せから構成し、隣接する各層結晶粒の粒界が、結晶粒の方向に連続しないように形成されてなる機能性膜のための結晶粒道。

【請求項16】 隣接する層の結晶粒同士の間に、粒界が不連続となる領域が形成されてなる請求項15記載の結晶構造。

【請求項17】 請求項15又は16記載の結晶構造を備えた機能性膜。

【請求項18】 圧電体からなる薄膜層を備えた機能性素子において、前記圧電体薄膜が複数の層からなる結晶構造を有してなり、含有(乙₁／丁₁)比が異なる層同士の結晶粒径が互いに異なってなる前記素子。

【請求項19】 圧電体からなる薄膜層を備えた機能性素子において、前記圧電体薄膜が複数の層からなる結晶構造を有してなり、化学量論比を上回る鉛を有する層の結晶粒径がそれを越えない層の結晶粒径に比較して大きいものである前記素子。

【請求項20】 圧電体からなる薄膜層を備えた機能性素子において、前記圧電体薄膜が複数の層からなる結晶構造を有してなり、含有有機物質が異なる層同士の結晶粒径が互いに異なってなる前記素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】この発明は圧電体薄膜素子とその製造方法に関する。さらに、この発明は、この圧電体素子を備えた機械アクチュエータに関する。さらに、本発明は、圧電体薄膜を含む機能性膜の結晶構造の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】圧電体薄膜素子は、圧電体歪み特性を発揮し、種々のアクチュエータとして機能するデバイスとして知られている。圧電体薄膜素子は、基板上に共通電極としての下電極を形成し、この上にバターン化された圧電体薄膜を形成し、さらに各圧電体薄膜のパターンの上に個別電極としての上電極を設けた構造を備える。すなわち、圧電体薄膜が一対の電極間に存在する構成である。上電極と下電極とに間に偏圧を加えると、電圧が加わったパターンの圧電体薄膜素子に歪みが生じ、この歪みが機械的駆動源として利用される。

【0003】この種のアクチュエータとして代表的なものに、インクジェット式プリンタ用ヘッドが存在する。このインクジェット式プリンタヘッドにおいては、特定の圧電体薄膜に歪みが発生すると、この圧電体薄膜に

(3)

特開2000-307163

4

3

応したインク過まりからインクが印刷対象に対して吐出される。

【0004】圧電体薄膜を構成する圧電体としては、チタン酸シリコン酸鉛（以下、「PZT」と称することとする。）に代表される圧電材料からなるものが良く知られている。圧電体薄膜は、スパッタ法等の物理的気相成長法（PVD）、化学的気相成長法（CVD）、ソルゲル法等のスピンドル法等で成膜され、次いで、700～1000°Cの高温熱処理を受けることにより形成される。

【0005】また、最近では水熱合成法と呼ばれる種結晶をアルカリ加熱水中で成長させる技術も提案されている。また、圧電体薄膜の結晶構造を改良して圧電体特性を高めるための試みが提案されている。圧電体薄膜の結晶構造は、圧電体薄膜を成す複数の結晶粒と、この結晶粒間に存在する結晶粒界から構成されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】膜の耐電圧の優劣の程度は、結晶粒内の例えば酸素欠損等の欠陥による影響と、粒界の状態による影響を主として受ける。後者の影響が多いと考えられている。圧電体薄膜は下電極の影響を少なからず受け結晶成長をする。このとき、圧電体薄膜を成す結晶は、柱状になることが一般的である。柱状結晶における結晶粒界は、圧電体薄膜の下電極側から上電極側にかけて、すなわち、圧電体薄膜の膜厚方向に連続的に形成される。但し、このような結晶粒界は上電極と下電極との間のリーケ電流の通路（リーケバス）になる可能性がある。このリーケバスによって、圧電体素子の耐電圧が低くなるという欠点がある。

【0007】圧電体素子の耐電圧を上げるために、結晶粒をできるだけ大きくする等して、圧電体薄膜の粒界密度を小さくするか、あるいは圧電体薄膜を単結晶化するなどの試みが、JAE-HYUN JOO, YOUN-JIN LEE, SEUNG-KI JOO, Ferroelectrics, 1997, Vol. 195, pp. 1-4においてなされている。しかしながら、発明者は、圧電体薄膜内の結晶粒界を数本以下あるいは圧電体を単結晶化することは、実際問題としてかなり困難なことであるとの知見を得ている。

【0008】そこで、本発明の目的は、圧電体内を連続する結晶粒界を極力少なくした圧電体薄膜素子を提供することである。本発明の他の目的は、耐電圧特性に優れた圧電体薄膜素子を提供することである。本発明のさらに他の目的は、耐電圧特性を高めた新規な圧電体の結晶構造を提供することである。本発明のさらに他の目的は、この圧電体素子を備えたアクチュエータ、特にインクジェットプリンタヘッドを提供することである。本発明のさらに他の目的は、これらを製造するための方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、圧電体薄膜の

厚さ方向の一端から他端にかけて既述の結晶粒界が不連続になるようにしたことを特徴とする。すなわち、結晶粒界が連続していない結晶構造からなる複数の層が圧電体薄膜の厚さ方向に存在する。各層同士の間で結晶粒界が途切れている。

【0010】本発明の他の形態は、各層に存在する結晶粒の粒径が隣接する層同士の間で異なるような構造を持つ圧電体薄膜を提供することである。あるいは、隣接する層同士の結晶粒の結晶粒界が直ならないように各層の結晶粒がシフトした構造を持つ圧電体薄膜を提供することである。

【0011】追従した結晶粒界を持たない構造を圧電体薄膜に実現することは、圧電体薄膜形成工程を熱処理のための懸念が異なる複数の熱処理工程から構成させることがその一例である。特に、好適な形態は、圧電体薄膜を形成するための一連の熱処理の工程において、第2の段階以降の各段階において、前段階迄で得られた結晶粒が再結晶化して、結果として連続した結晶粒界が生じないような熱処理の形態が採用されることである。たとえば、前段階迄の熱処理温度を越えないようにすることである。

熱処理の過程で、既存の結晶粒が再結晶化すると、圧電体薄膜の厚さ方向に連続した結晶となり、この結晶の粒界も同方向に連続したものになる。それを防止するために、複数の熱処理工程を実行しながら圧電体薄膜を順次積層していく過程で、熱処理温度を各工程毎に下げていく。また、熱処理の加熱速度を各工程毎に上げたり、あるいは下げたりなど変化させることである。熱処理のための具体的な方法は、特に限定されない。RTAを利用して熱処理、あるいは、ファーネスアーニール（並設炉）を利用して熱処理とを各工程ごとに使用することができる。RTAによる熱処理のように、加熱速度が高いものを利用すると、たとえば、結晶粒径は300～4000nmのような比較的大きなものになり、ファーネスアーニーリングのように加熱速度がRTAに比べて低いものを用いると、50～80nm程度の結晶粒径をもつ圧電体結晶を得ることができる。また、加熱の際の最高温度を調節することにより結晶粒径を調整できる。結晶粒径が異なる圧電体結晶を後述の図に示すように複数の層から形成するような熱処理を多段階に実行することにより、各層の結晶の結晶粒界が連続しないようになる。

【0012】本発明の構造を備えることにより、結晶粒界が圧電体薄膜の厚さ方向に連続しないようできるので、圧電体薄膜の耐電圧特性を向上することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態について説明する。

（インクジェット式記録ヘッド）図1は、公知のインクジェット式記録ヘッドを側面から見た概略図である。同ヘッド1は、ノズル板10、圧力室基板20、振動板3

(4)

特開2000-307163

5

0を備えて構成されている。圧力室基板20は、キャビティ21、側壁22を備えている。キャビティ21は、圧力室であってシリコン等の基板をエッチングすることにより形成されるものである。側壁22は、キャビティ21間を仕切るよう構成されている。11はキャビティ21内のインクを後述の圧電体素子の変形によって、紙などの被印刷物に吐出するためのノズル孔である。

【0014】振動板30は圧力室基板20の一方の面に貼り合わせ可能に構成されている。振動板30には本発明の圧電体素子40が設けられている。圧電体素子40は、ペロブスカイト構造を持つ強誘電体の結晶であり、振動板30上に所定の形状で形成されて構成されている。

【0015】ノズル板10は、圧力室基板20に複数設けられたキャビティ(圧力室)21の各々に対応する位置にそのノズル穴11が配置されるよう、圧力室基板20に貼り合わせられている。ノズル板10を貼り合わせた圧力室基板20は、さらに筐体に嵌められて、インクジェット式記録ヘッドを構成している。

【0016】図1に示すように、振動板30は絶縁膜31および下部電極32を積層して構成され、圧電体素子40は圧電体層41および上部電極42を積層して構成されている。下部電極32、圧電体層41および上部電極42によって圧電体素子が構成されアクチュエータとして機能させることができる。

【0017】絶縁膜31は、導電性のない材料、例えばシリコン基板を熱酸化等して形成された二酸化珪素により構成され、圧電体層の体積変化により変形し、キャビティ21の内部の圧力を瞬間に高めることができると構成されている。

【0018】下部電極32は、圧電体層に電圧を印加するための上部電極42と対になる電極であり、導電性を有する材料、例えば、白金(Pt)層をそれぞれ交互に配置した層から構成されている。

【0019】圧電体層41は、強誘電体により構成されている。この強誘電体の組成としては、ジルコニウム酸チタン酸鉛(Pb(Zr,Ti)O₃:PZT)、(Pb,La)ZrO₃:PLZT)またはマグネシウムニオブ酸ジルコニウム酸チタン酸鉛(Pb(Mg,Nb)(Zr,Ti)O₃:PMN-PZT)のうちいずれかであることが好ましい。例えば、マグネシウムニオブ酸ジルコニウム酸チタン酸鉛であれば、0.1Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.9PbZr_{1-x}T_xO₃という組成が好適である。なお、圧電体層はあまりに厚くすると、層全体の厚みが厚くなり、高い駆動電圧が必要となり、あまりに薄くすると、膜厚を均一にできずエッチング後に分離された各圧電体素子の特性がばらついたり、製造工数が多くなり、妥当なコストで製造できなくなったりする。したがって、圧電体層41の厚みは、0.1~2.0μm程度が好ましい。

6

【0020】上部電極42は、圧電体層に電圧を印加するための一方の電極となり、導電性を有する材料、例えば膜厚0.1μmの白金(Pt)で構成されている。

(製造方法) 次に、上記条件を満たす圧電体素子およびインクジェット式記録ヘッドの製造方法について図2乃至図3を参照して説明する。圧電体薄膜を製造する方法として、既に存在する公知の方法を広く適用できるが、下記に示すいわゆるゾルゲル法が好適である。本実施形態では酢酸系溶媒からPZTを強誘電体とした圧電体素子を製造する。

【0021】アルコール系溶媒(圧電体前駆体)製造工程: まずチタニウムテトライソプロポキシド及びペンタエトキシシオブをブトキシエタノールに溶解させ、これにジエタノールアミンを加え更に室温下で搅拌する。次いで、酢酸鉛3水和物とジルコニウムアセチルアセトナート及び酢酸マグネシウム4水和物とを加え、これを攝氏80度に加温し搅拌する。30分程度搅拌した後に室温まで自然冷却し、これにポリエチレングリコールを加え室温下で5分程度搅拌する以上の工程によってアルコール系溶媒が完成する。

【0022】絶縁膜形成工程(図2(a)): 上記アルコール系溶媒の製造と並行して、圧力室基板の基礎となるシリコン基板20に絶縁膜31を形成する。シリコン基板20は、例えば200μm程度、絶縁膜31は、1μm程度の厚みで形成する。絶縁膜の製造には、公知の熱酸化法等を用いる。

【0023】下部電極形成工程(図2(b)): 次いで、絶縁膜31の上に下部電極32を形成する。下部電極32は、例えば、白金層を400nmの膜厚に形成した。これら層の製造は、公知の直線スパッタ法等を用いる。

【0024】圧電体層形成工程(図2(c)): 次いで、上記アルコール系溶媒を用いて上部電極32上に圧電体層41を形成する。圧電体層はゾルゲル法によって製造される。本発明の工程は、既述のように複数の熱処理工程を重ねることによる。RTA(Rapid thermal annealing)-並燃炉(ガーネットヒート)-RTAのように、熱処理の方法および温度を変えて行う。熱処理のための温度は、段階が進んでも前段階までの熱処理温度を越えないようにする。

【0025】先ず、第1の段階であるRTAを用いた熱処理について説明する。前記アルコール系溶媒を一定の厚みで塗布する。例えば、公知のスピンドル法を用いる場合には、毎分500回転で30秒、毎分1500回転で30秒、最後に毎分500回転で10秒間塗布する。塗布後、一定温度(例えば攝氏180度)で一定時間(例えば10分程度)乾燥させる。乾燥により溶媒であるブトキシエタノールが蒸発する。

【0026】乾燥後、さらに大気雰囲気下において所定の高温(例えば攝氏400度)で一定時間(30分間)

(5)

特開2000-307163

8

脱脂する。脱脂により金属に配位している有機の配位子が熱分解され、金属が酸化されて金属酸化物となる。この塗布一乾燥一脱脂の各工程を所定回数、例えば5回繰り返して5層のセラミックス層を積層する。これらの乾燥や脱脂により、溶液中の金属アルコキシドが加水分解や重結合され金属-酸素-金属のネットワークが形成される。

【0027】アルコール系溶液を5層重ね塗りした後には、さらに圧電体層の結晶化を促進し圧電体としての特性向上させるために、所定の雰囲気下で熱処理する。例えば、酸素雰囲気下において、RATTで、650度で5分間、さらに900度で1分間加熱する。この熱処理によりアモルファス状態の溶液からペロブスカイト結晶構造が形成される。この結晶化の際に、上記したような条件に合致する結晶構造になる。上記処理により圧電体層41が所定の厚み、例えば0.5μm程度で形成される。

【0028】この結果、3000nm-4000nmの粒径を有する、柱状の圧電体結晶が構成される。なお、基板としては、圧電体結晶を作る際の種となるTiが形成されていない($Pt/Ti/SiO_2 = (200/20/1000\text{ nm})$)が使用される。ここで、種結晶が存在しないことも、本発明の圧電体層の層構成を得る上で有効であるという可能性についての知見を、発明者は認識している。

【0029】以上の熱処理を纏めると、(スピンドルコート-乾燥(180度10分)-脱脂(400度30分))からなる工程を5回-RTA(攝氏650度5分-攝氏900度1分)となる。この結果、3000nm乃至4000nmの粒径を持つ圧電体の柱状結晶が得られる。

【0030】次に、第2段階目の熱処理について説明する。この段階の熱処理は、前記スピンドルコートののち直ちに並設炉(焼結銀氏800度10分、酸素雰囲気)にて熱処理を行い、以上を繰り返し10回行い、0.5μm程度の厚みの圧電体膜を形成する。ここで、明らかにようやくこの時の熱処理温度は、第1段階目の熱処理温度を越えない値としている。この結果、結晶粒径が50nm-80nmの圧電体層が形成される。

【0031】次に、第3段階目の熱処理を行う。ここで、第1段階目の熱処理と異なるのはRTAによる加熱温度第1段階目の攝氏900度を攝氏800度に変えた点である。この第3段階目の熱処理温度は、第1段階目及び第2段階目の熱処理の最高温度を越えない値となっている。熱処理の最高温度で結晶粒径が決まるとともに、熱処理の最高温度を越えると結晶粒の再結晶化が起こる。この第3段階目の熱処理によって、100nm-500nmの粒径を持つ圧電体結晶層が得られる。熱処理工程の最高温度が異なる点を除けば、他の工程の一切は図3における1の層と同じである。

【0032】図3は第1段階目から第3段階目の熱処理を実行することによって得られた、圧電体薄膜結晶の構

造を示す。第2段階目及び第3段階目の熱処理は、それぞれ前段階の熱処理温度を越えないように管理されることにより、図3に示す構造が得られる。すなわち、各段階の熱処理に応じて、圧電体薄膜が1乃至3の複数の層から構成され、各層の結晶粒の結晶粒界は、圧電体薄膜の厚さ方向に連続していない、圧電体薄膜の厚さ方向の途中で途切れている等の特徴を有している。換言すれば、圧電体薄膜の厚さ方向の途中に結晶粒界の不連続領域が1以上存在する。各層の結晶粒の粒径が互いに異なるか、あるいは各層の結晶粒が、結晶粒界が連続しない、ようすシフトされて配置されているかのような結晶構造によって既述のように結晶粒界が連続しない構造が得られる。

【0033】図3に示す構造、即ち粒径が小さい層2の上に粒径が大きい層3を形成する場合は、全層において、膜厚方向に対する結晶配向を同一にすることが好ましい。結晶配向を单一にすることで、結晶の連続性が保たれ、圧電性能を維持できるからである。結晶配向が幾つかの配向の混合である場合(例えば111と100あるいは111と001)は、粒径を徐々に小さくするよう構成すれば良い。この時配向が混合であっても、結晶の膜厚方向での連続性を保ちつつ、粒界の不連続領域を形成することができる。

【0034】次に、上部電極形成工程(図2(d))を説明する。圧電体層41の上に、さらに電子ビーム蒸着法、スパッタ法等の技術を用いて、上部電極42を形成する。上部電極の材料は、白金(Pt)等を用いる。厚みは100nm程度にする。

【0035】以上の工程が終了した後、公知のエッティング工程を行う。この工程は、各層を形成後、振動板膜上の積層構造である圧電体膜及び上部電極を、各キャビティ21に合わせた形状になるようマスクし、その周囲をエッティングする。不要な部分の圧電体層41および上部電極42を取り除く。エッティングのために、まずスピナー法、スプレー法等の方法を用いて均一な厚さのレジスト材料を塗布する。次いでマスクを圧電体素子の形状に形成してから露光し現像して、成形されたレジストが上部電極42上に形成される。これに通常用いるイオンミーリング、あるいはドライエッティング法等を適用して、不要な層構造部分を除去する。

【0036】さらに、公知の圧力室形成工程を行う。圧電体素子40が形成された圧力室基板20の他方の面をエッティングしてキャビティ21を形成する。例えば、異方性エッティング、平行平板型反応性イオンエッティング等の活性気体を用いた異方性エッティングを用いて、キャビティ21空間のエッティングを行う。エッティングされずに残された部分が側壁22になる。

【0037】さらに、公知のノズル板貼り合わせ工程を行う。エッティング後のシリコン基板20にノズル板10を、樹脂等を用いて貼り合わせる。このとき、各ノズル

(5)

9

穴11がキャビティ21各々の空間に配置されるよう位置合せする。ノズル板10の貼り合わせられた圧力室基板20を筐体に取り付け、インクジェット式記録ヘッド1が完成する。なお、ノズル板10を貼り合わせる代わりに、ノズル板と圧力室基板を一体的にエッチングして形成してもよい。ノズル穴はエッチングで設ける。以上の工程により、圧室体薄膜素子が形成される。

【0038】なお、本発明では圧室体薄膜を3段階の熱処理で形成したが、これに限られることはない。また、圧室体薄膜以外の、たとえば、メモリー用強誘電薄膜等

特開2000-307163

10

の機能性膜についても本発明を適用することが可能となる。

【0039】次に、本発明者は、結晶粒界の不連続領域を形成するために、結晶粒径を変更するための方針について種々検討したところ次のような知見を得た。表1及び表2に示すグラフはこの知見の根拠となった実験結果を示すためのものである。

【0040】

【表1】

(7)

特開2000-307163

11

12

No.	Sub.	Solution		Coating		乾燥		焼成		焼却	
		粒度	有機物	溶液1	溶液2	温度	温度	温度	温度	温度	時間
1	Ti/Pt/Ti TiO ₂ /Ti	Ti5nm std. 55/44 Pb 1.05 + L 2	std. PEG/DEA	80nm 300nm	2A	350 400 450	RTA	600V 850	150nm 150nm 150nm		
2	Ti/Pt/Ti	Ti5nm Pb 1.2	std.	100nm 400nm	Bake	400	RTA	650V 900	200~ 700nm		
3	Ti/Pt/Ti TiO ₂ /Ti	Ti5nm 2nm 4nm 6nm 8nm 10nm	std. std.	60nm 200nm	Bake	400	RTA	550V 675 + 600V 850	200~400 100~200 100~250 200~500 ~500nm		
4	Ti/Pt/Ti TiO ₂ /Ti S/15/15 S/20/30 S/60/60	Ti5nm std. std.	std.	100nm 400nm	Bake	400	RTA	550V 675 + 600V 850	200~250 100~250 100~200 100~100	111/100 111/100 111/100 111/100	
5	Ti/Pt/Ti	Ti5nm Pb L.05+1.2 全層1.05 L.2+1.05	std.	100nm 400nm	Bake	400	RTA	900 100 200~250 300~400			

[0041]

[表2]

(8)

特開2000-307163

13

14

No.	Sub.		Selection		Coating		照射		結晶化		微構造	
	BE	seed	組成	荷重	膜厚1	膜厚2	方法	温度	時間	温度	時間	配向
5	Ti/Pt/Ti 酸處理 400 nm O ₂ 抵抗式 ^a	Ti 5nm	std.	std.	100nm	42nm	rike	400	RTA	max 850	100~130	
7	Ti/Pt/Ti	Ti 5nm Pb 1.03JS	Pt	MRA/PEG	100nm	1000	rike	400	RTA	900	150~300	
8	Pt/Ti	Ti 5nm	std.	std.	50nm	200	HP	400	RTA	500	2300nm	III
9	Ti/Pt/Ti	Ti 5nm Z/T 45/55 35/45 65/35	std.	std.	80nm	300	HP	400	RTA	500	1200 500 1300	III/100 III/100 III/100
10	Ti/Pt/Ti/ TiO ₂ /Ti	Ti 5nm Pb 1.21	std.	std.	60nm	380	HP	600	FA	700	160	III/100
11	Pt/Ti	Ti 5nm Pb 1.15	PEGlass	30nm	38nm	HP	250	FA	800	150~200	III	
12	Ti/Pt/Ti	Ti 5nm	std.	std.	40nm	60nm	なし	なし	FA	700	60	III

第1は、圧電体の組成を変更することである。例えば、Zr/Ti比を変えると粒径も大きく変化する(No.9)。なお、この比を変更すると結晶系も同時に変化する。この比が6.0/4.0を越えると菱面体晶系、この比が4.5/5.5未満では正方晶系となる。

【0042】過剰鉛(化学量論比を上回る鉛)によっても粒径は変化するが、結晶化装置がRTAであると~7

00 nmと大きく(No.2)、拡散炉であると標準(100~200 nm)である(No.10)。RTAと拡散炉の相違は、主として昇温レートの速いにあることは既述のとおりである。RTAはおよそ毎秒摄氏250度であるのに對して拡散炉はせいぜい毎分摄氏200度である。

【0043】最も大きな結晶粒は、種層であるTiを用いない基板上にホットプレートで脱脂した前躯体膜をR

(9)

特開2000-307163

15

TAで結晶化させた時に得られたもので、2200 nmである（No.8）。最も小さな結晶は、脱脂工程を省略し、並設炉内において、脱脂と結晶化とを同時に行った時に得られた8 nmである。

【0044】これら以外の条件下では、結晶粒径はおよそ100～300 nmの範囲で安定している。すなわち、粒径制御は結構難しい。逆に既述の条件を適宜組み合わせることによって、結晶粒径を調整することが可能となる。

【0045】共通電極（下電極）を構成する白金の粒径は3.0～6.0 nmの範囲であって、PZT粒径は1.0～3.0 nmとこれを大きく上回る。白金とPZTとの間に相間関係、すなわち白金の粒径が大きくなるとPZTの粒径が大きくなる、が認められるが決定的なものではない。

【0046】結晶化する際の膜中に存在する有機物、すなわち、脱脂後の前躯体膜中に存在する有機物、または結晶化する際の膜中に存在する有機物は、結晶化を規制し結晶化速度の低下を招くおそれがある。この為、結晶は自由成長ではなく、基盤（白金）に束縛された111配向になり易い。結晶核の形成が多くなるため、小粒径になりやすい。

【0047】過剰鉛の存在はPbOの形成を促進する。PbOの001配向はPZTの100配向の基となる。また、PbOの結晶成長開始温度はPZTより低く、自由成長し易いため過剰鉛を含む膜の粒径は大きくなり易*

*い。但し、有機物を多く含む前躯体膜は既述の理由から大きな粒には成長しない。

【0048】下電極（白金）上にチタンが存在すると、これが粗結晶として機能することは本出願の出願に係わる特願平9-72209により知られたところである。隣り合う核（種）から成長して互いに接する境界が結晶粒界となる。層毎に種結晶が形成される密度を変えることにより結晶粒径を各層毎に変えることができ、これにより、結晶粒界が連続しないようにすることができる。

10 本発明によれば、結晶粒径を制御する既述の要素を適宜組み合わせることによりそれが可能となる。

【0049】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、圧電体薄膜結晶の結晶粒界を連続しないような構成を実現したことにより、圧電体素子の耐電圧特性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる圧電体素子を側面から示した図。

【図2】その製造工程図。

【図3】圧電体薄膜の結晶構造を説明する模式図。

【符号の説明】

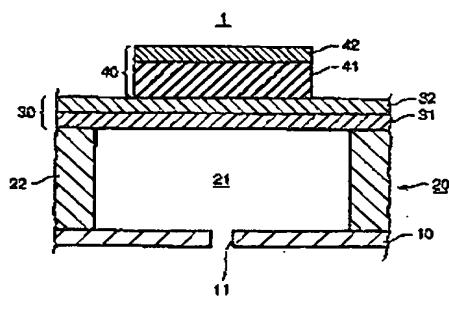
1 インクジェット式記録ヘッド

32 下部電極

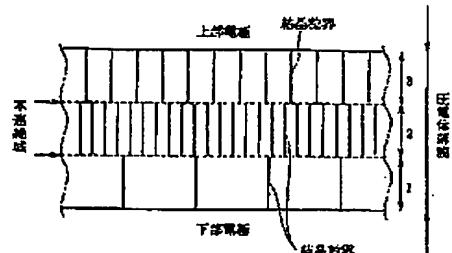
41 圧電体膜

42 上部電極

【図1】



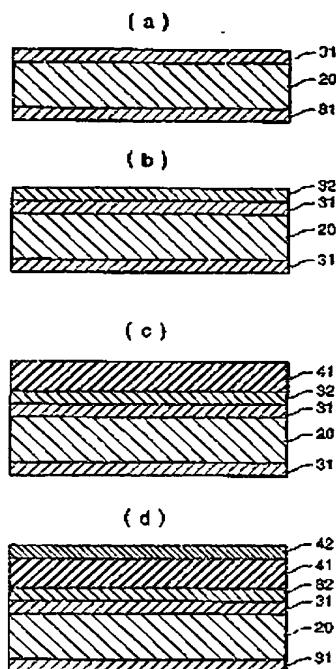
【図3】



(10)

特開2000-307163

【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2C057 AF55 AF93 AG44 AG92 AG93
AP02 AP13 AP14 AP25 AP34
AP51 AP57 AP77 A02 BA04
BA13